

Jan PERKOWSKI
Magdalena SZADKOWSKA – NICZE
Kazimierz BLUS
Paweł WROŃSKI

ZASTOSOWANIE PROMIENIOWANIA ULTRAFIOLETOWEGO DO ROZKŁADU BARWNIKÓW W ROZTWORACH WODNYCH

STRESZCZENIE *Przeprowadzono badania dekoloryzacji roztworów barwników azowych za pomocą wybranych procesów pogłębionego utleniania z udziałem promieniowania UV. Zastosowano fotoutlenianie w obecności tlenu, ozonu, nadtlenku wodoru, nadtlenku wodoru i ozonu, oraz fotokatalityczne utlenianie z udziałem ditlenku tytanu TiO_2 P25 firmy Degussa.*

Doświadczenia wykonano w temperaturze pokojowej dla roztworów następujących barwników reaktywnych: żółtego BK-221, czerwonego BK-230, fioletowego BK-253 i czarnego RB5. Stosowano produkty komercyjne w stężeniach 100 i 200 mg/dm^3 . Jako źródła światła wykorzystano niskociśnieniową lampę rtęciową o mocy 15 W i średniociśnieniową o mocy 8 W. Proces dekoloryzacji analizowano spektrofotometrycznie w zakresie UV-VIS za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer Lambda 750.

Słowa kluczowe: *procesy fotochemiczne, fotokataliza, dekoloryzacja, barwniki azowe*

dr inż. Jan PERKOWSKI, dr hab. inż. Magdalena SZADKOWSKA – NICZE
e-mail: japerepi@mitr.p.lodz.pl, magdanis@mitr.p.lodz.p

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej,
Politechnika Łódzka, Łódź 93 – 590
ul. Wróblewskiego 15

dr inż Kazimierz BLUS
Instytut Technologii Barwników i Polimerów, Politechnika Łódzka

mgr inż Paweł WROŃSKI
e-mail:pwrnski@mitr.p.lodz.pl

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 255, 2012

1. WSTĘP

Pierwszą rzeczą, którą dostrzegamy patrząc jako konsument na wyrób jest jego barwa. Jest ona postrzegana jako parametr jakościowy. Barwne wyroby dają nam możliwość uniknięcia monotonii oraz zmęczenia wzroku poprzez zmniejszenie kontrastu pomiędzy czernią a bielą. Ponieważ barwa poprawia estetykę wyrobu zaczęła być doceniana w kręgach biznesu i przemysłu. Praktycznie większość wyrobów przemysłu włókienniczego, papierniczego, skórzanego i chemii gospodarczej jest barwiona, podbarwiana lub niuansowana i dlatego zapotrzebowanie na barwniki i pigmenty stale rośnie. Zmienia się ich asortyment poprzez dostosowanie do potrzeb współczesnego społeczeństwa. Przede wszystkim uwzględnia się aspekty ekologiczne ich produkcji i aplikacji. Ze względów ekonomicznych – ekologicznych zaprzestano produkcji barwników w Europie. Wycofane zostały z produkcji barwniki kancerogenne, alergenowe i toksyczne, dzięki czemu obecnie stosowane są bezpieczne dla ludzi, zwierząt oraz środowiska.

Procesy aplikacji barwników na wyroby włókiennicze, papiernicze i skórzane wymagają znacznych ilości wody wynoszącej od 80 do 250 dm³ na 1 kg wyrobu. W trakcie aplikacji następuje podział barwnika pomiędzy dwie fazy: barwny wyrób oraz kąpiel barwiącą. Powstaje olbrzymia ilość ścieków zawierających: barwniki, detergenty, sole nieorganiczne i alkalia. Konieczne jest usuwanie barwnych produktów ze ścieków w celu ponownego użycia oczyszczonej wody w procesie produkcyjnym. Usunięcie ze ścieków dobrze rozpuszczalnych, posiadających charakter polarny barwników jest procesem bardzo trudnym jednakże koniecznym.

Znanych jest szereg metod oczyszczania które możemy podzielić na fizykochemiczne, chemiczne i biologiczne. Do najważniejszych chemicznych metod oczyszczania ścieków należą procesy pogłębionego utleniania – AOP (advanced oxidation processes): ozonowanie, proces Fentona, fotoutlenianie i fotokataliza, sonoliza, procesy radiacyjne oraz mokre i nadkrytyczne utlenianie [1, 2]. Ich wspólną cechą jest wytwarzanie wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych charakteryzujących się jednym z najwyższych potencjałów utleniających.

Procesy fotochemiczne należą do grupy nowoczesnych technologii związanych z tzw. zieloną chemią, charakteryzującą się bezodpadowością i możliwością wykorzystania naturalnego źródła energii jakim jest Słońce. Z tych też względów poświęca się im coraz więcej uwagi i stosuje w najróżniejszych dziedzinach życia. Jedną z nich jest ochrona środowiska, a w szczególności problemy związane z oczyszczaniem ścieków i uzdatnianiem wody.

Rozkład barwników w aspekcie ochrony środowiska a w szczególności oczyszczania ścieków badany jest od dawna. Szczególnie dużo uwagi poświęca się procesom łączonym chemicznym bądź fizykochemicznym współdziałającymi z oczyszczaniem biologicznym. Jednymi z bardziej efektywnych są procesy pogłębionego utleniania prowadzące do rozkładu skomplikowanych struktur organicznych w związki prostsze łatwo podlegające mineralizacji w procesach biologicznych.

Badane są różne rodzaje barwników i ich mieszaniny, zarówno jako układy modelowe jak i w ściekach, pochodzących głównie z przemysłu włókienniczego. Ze względu na dużą ilość literatury naukowej cytujemy jedynie kilka prac przeglądowych i monograficznych [1-6].

Dotychczasowe nasze badania skupiały się na dwóch grupach barwników: antrachinonowych i azowych [7-10]. Określono stałe szybkości i kierunki reakcji cząsteczek barwników z reaktywnymi czynnikami utleniającymi – HO^\bullet (rodnik hydroksylowy) oraz redukującymi – e^-_{aq} i H (elektron uwodniony i atom wodoru) metodą radiolizy impulsowej [11-13]. Kinetykę procesu dekoloryzacji przy pomocy odczynnika Fentona śledzono metodą stop-flow [14], a proces ozonowania badano w kolumnie barbotażowej analizując wpływ parametrów hydrodynamicznych [15].

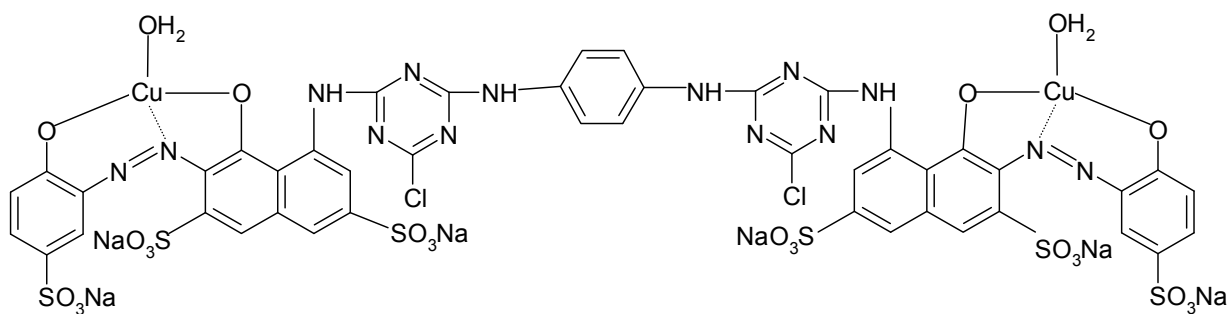
Rozkład barwników zarówno syntetycznych jak i pochodzących z łódzkiej farbiarni prowadzono za pomocą ozonowania, promieniowania jonizującego i łącznego działania obu czynników [16-17]. Przeanalizowano także możliwość oczyszczania ścieków jedną z wymienionych metod i następnego ich doczyszczania obróbką biologiczną na złożu zraszanym bądź z użyciem osadu czynnego [18-19].

Dla roztworów wodnych wybranych barwników opracowano model matematyczny procesu dekoloryzacji inicjowanego promieniowaniem jonizującym [20] i rodnikami hydroksylowymi [21]. Pozwala on teoretycznie wyliczyć czas potrzebny do uzyskania zakładanego stopnia odbarwienia roztworu.

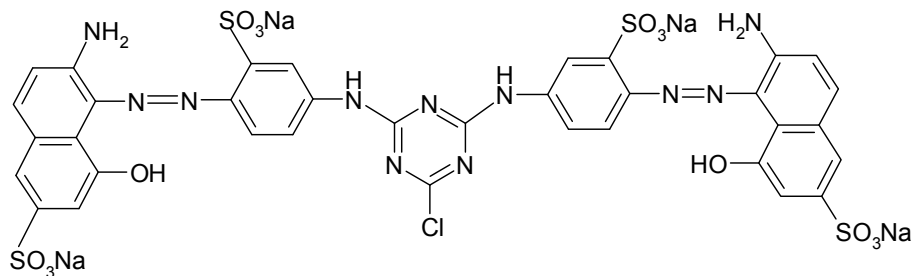
2. CEL I OBIEKT BADAŃ

Celem pracy było poznanie procesów dekoloryzacji wodnych roztworów barwników azowych, zachodzących pod wpływem wybranych wersji procesów pogłębionego utleniania z udziałem promieniowania UV. Zastosowano fotoutlenianie w obecności tlenu (UV/O_2), powietrza (UV/air) i ozonu (UV/O_3); łączne działanie: tlenu, nadtlenu wodoru i promieniowania UV ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) oraz ozonu, nadtlenu wodoru i promieniowania UV ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) a także proces fotokatalitycznego utleniania z udziałem ditlenku tytanu TiO_2 P25 firmy Degussa.

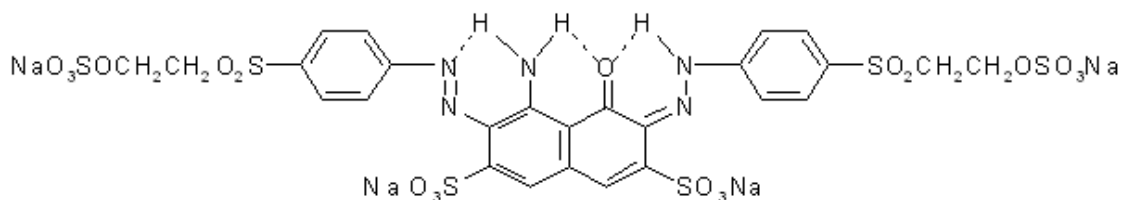
Do badań wybrano barwniki, których wzory przedstawiono poniżej, podstawowe dane fizykochemiczne zebrano w tabeli 1, a na rysunku 1 pokazano ich widma absorpcji w roztworach wodnych.



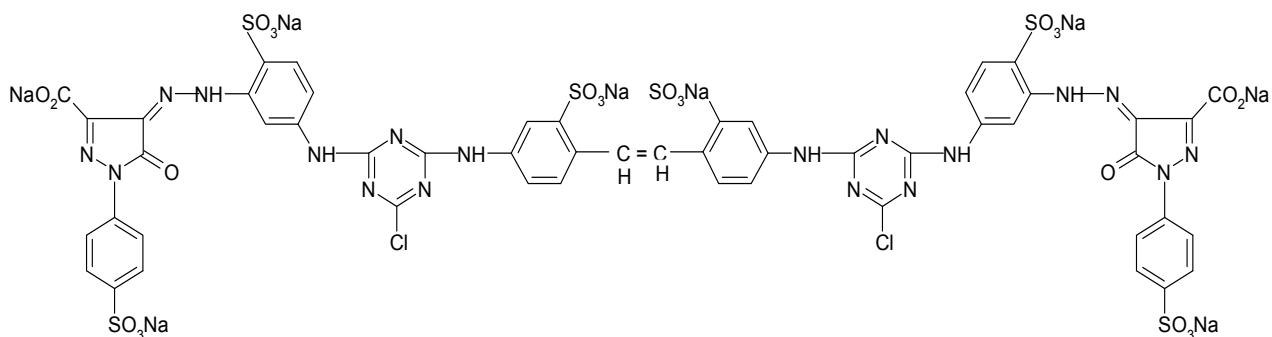
Barwnik fioletowy BK – 253



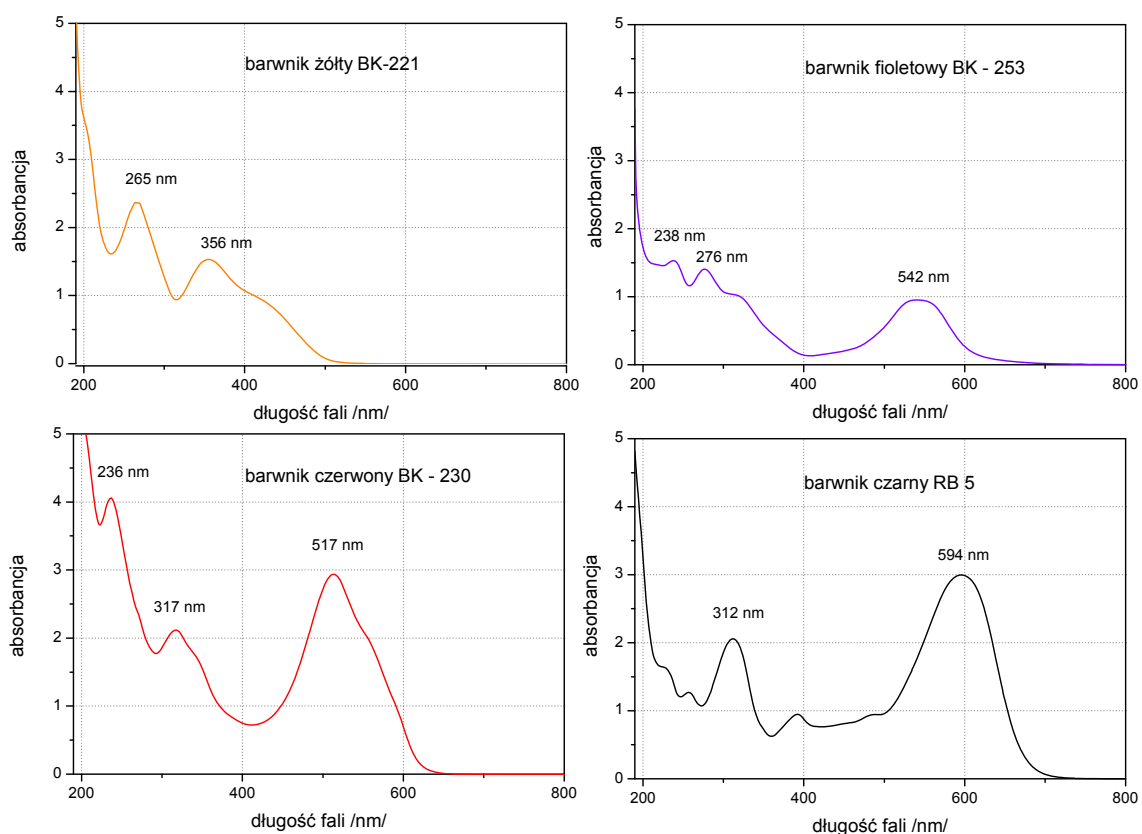
Barwnik czerwony BK – 230



Barwnik czarny



Barwnik żółty



Rys. 1. Widma absorpcji wodnych roztworów barwników o stężeniu 100 mg/dm^3 ; długość drogi optycznej 1 cm

TABELA 1

Wybrane dane stosowanych w badaniach barwników

barwnik	fioletowy	czerwony	czarny	żółty
nazwa	BK253	BK230	RB5	BK221
NaCl %	32,6	17,3	11,9	23,6
Wzór sumaryczny	$C_{46}H_{20}Cl_2N_{14}O_{22}S_6Na_6Cu_2$	$C_{35}H_{22}ClN_9O_{12}S_4Na_4$	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$	$C_{52}H_{28}Cl_2N_{18}O_{24}S_6Na_6$
Masa molowa	1648 g/mol	1015 g/mol	991 g/mol	1689 g/mol
Współczynnik absorpcji $dm^3mg^{-1}cm^{-1}$	$\epsilon_{542} = 0,00953$ $\epsilon_{276} = 0,01392$ $\epsilon_{238} = 0,01516$	$\epsilon_{517} = 0,02905$ $\epsilon_{317} = 0,02903$ $\epsilon_{236} = 0,04008$	$\epsilon_{594} = 0,02836$ $\epsilon_{312} = 0,01922$	$\epsilon_{356} = 0,01448$ $\epsilon_{265} = 0,02303$

3. SPOSÓB PROWADZENIA DOŚWIADCZEŃ

Badania rozkładu barwników pod wpływem światła UV prowadzone były w reaktorze szklanym firmy Sovirel (Francja) o pojemności całkowitej ok. 1300 cm³, w którym umieszczano 1 dm³ roztworu o zadanym stężeniu. Reaktor wyposażony był w płaszcz termostatu oraz spust cieczy, a w górnej pokrywie znajdowały się cztery króćce: (I) doprowadzający gaz do reaktora, (II) odprowadzający gazy po reakcji, (III) centrycznie umieszczony króciec dla lampy UV i (IV) króciec umożliwiający pobieranie próbek roztworu do analiz. W dolnej części reaktora umieszczono płytkę Schotta, przez którą wprowadzano mieszaninę tlenowo-ozonową z szybkością 10 dm³/h. Ozon wytwarzano w generatorze typu BMT 802X, stężenie ozonu w gazie na wlocie i wylocie z reaktora mierzono za pomocą analizatorów BMT 964 i 963. Tlen wytwarzano za pomocą wytwornicy DNYX Air EP. Stałość temperatury zapewniał ultratermostat.

Rozkład fotokatalityczny prowadzono w reaktorze Heraeus stosując 750 cm³ roztworu barwnika, 750 mg TiO₂, nasycając zawiesinę tlenem z szybkością przepływu 10 dm³/h. Roztwór mieszany był za pomocą mieszadła magnetycznego co zapewniało równomierną zawartość fotokatalizatora w roztworze (przeciwdziałało jego opadaniu). Próbkę pobierane do analizy były wirowane przez 10 minut i następnie sączone co zapewniało oddzielenia fotokatalizatora i prawidłowy pomiar spektrofotometryczny.

W doświadczeniach zastosowano niskociśnieniową lampę rtęciową o mocy 15 W emitującą głównie światło UV o długości fali 254,2 nm. Czas fotolizy i fotoutleniania roztworów badanych barwników wynosił od 1,5 do 6 godzin. W trakcie trwania procesu pobierano próbki roztworu w ilości 10 cm³ tak by nie spowodować zmian poziomu cieczy i tym samym nie zakłócić stałości parametrów hydrodynamicznych i ilości pochłanianego światła. Natężenie światła określono za pomocą aktywnościometrycznego uranylowego, czułego w zakresie

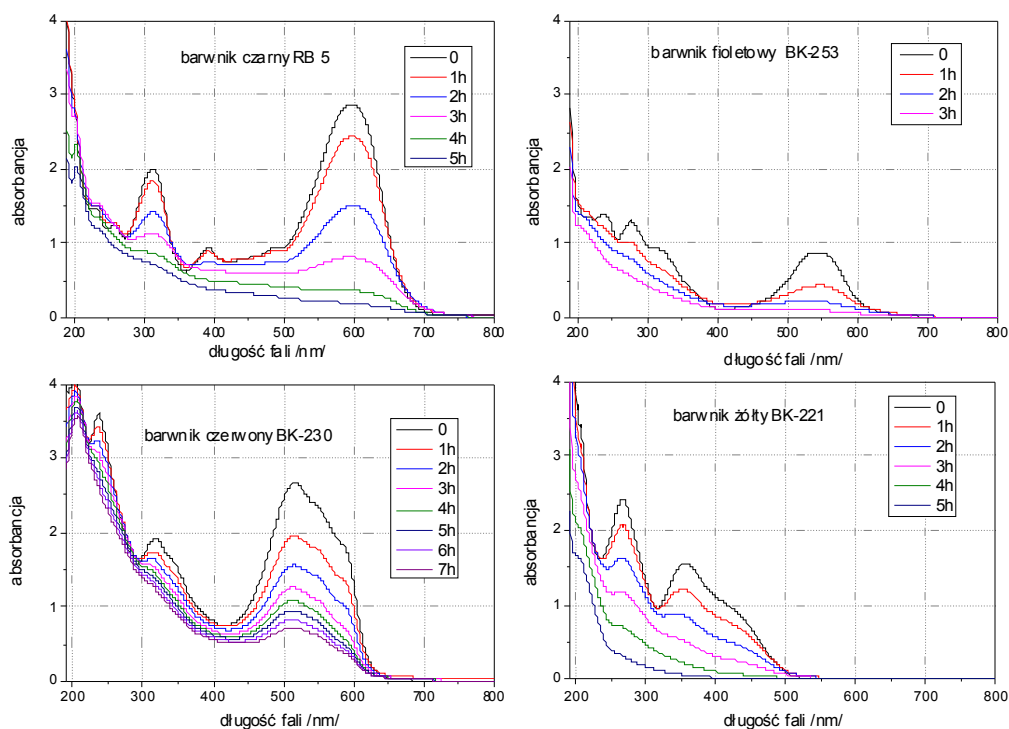
długości fali od 208 nm do 436 nm. Emisja niskociśnieniowej lampy o mocy 15 W wynosiła $2,66 \cdot 10^{20}$ kwant/min co odpowiada energii 3,004 J/s.

4. ANALITYKA

Przebieg procesu dekoloryzacji śledzono spektrofotometrycznie analizując widma roztworów barwników w zakresie 190 – 600 nm za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer Lamda 750.

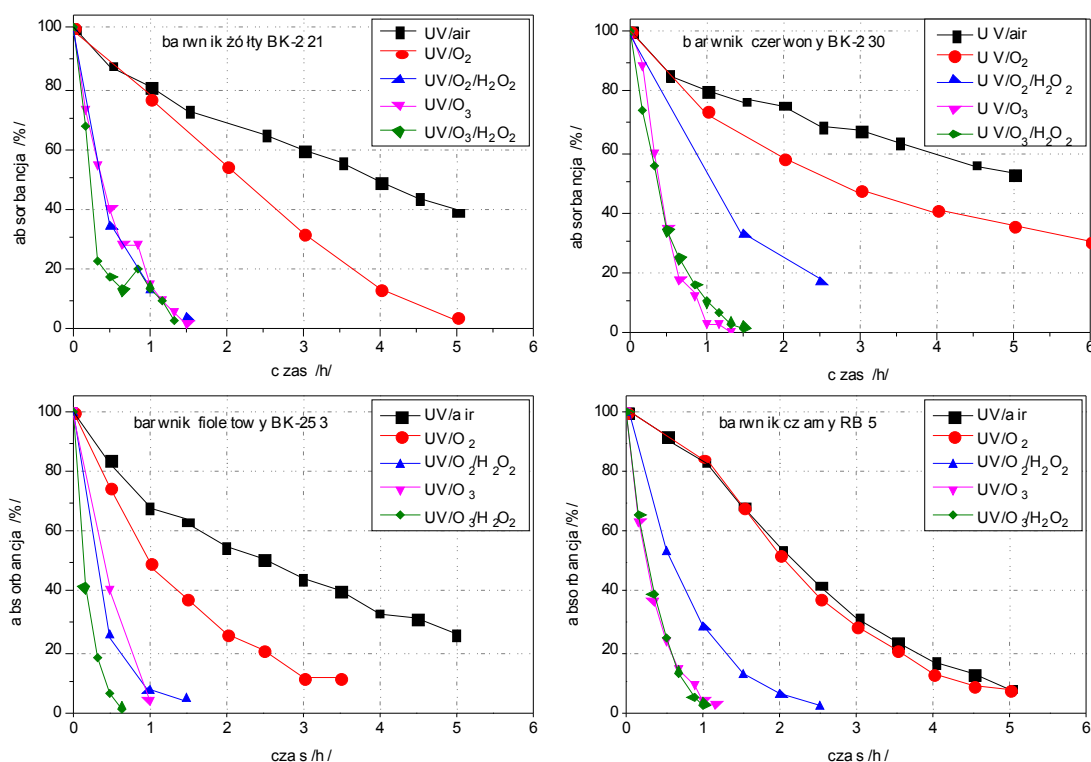
5. ROZKŁAD BARWNIKÓW AZOWYCH W ROZTWORACH WODNYCH

Pobierane w trakcie rozkładu barwników próbki roztworu analizowano spektrofotometrycznie w całym zakresie widma (190 – 800 nm). Porównując zmiany widm absorpcji barwników w wyniku działania różnych wersji AOP stwierdzono, że dla konkretnego barwnika mają one podobny charakter. Jako przykładowe, przedstawiono w pracy zmiany widm absorpcji roztworów barwników zachodzące podczas procesu fotoutleniania (UV/O_2) rysunek 2.



Rys. 2. Widma absorpcji wodnych roztworów barwników rejestrowane w czasie procesu fotoutleniania (UV/O_2). Stężenie barwnika 100 mg/dm^3 , długość drogi optycznej 1 cm

Dla porównania szybkości odbarwiania roztworów poszczególnych barwników zachodzących pod wpływem różnych wersji AOP wybrano zmiany absorpcji w maksimum pasma widzialnego. I tak w przypadku barwnika żółtego analizowano zmiany absorpcji dla $\lambda = 356$ nm, czerwonego dla $\lambda = 517$ nm, fioletowego dla $\lambda = 542$ nm i czarnego dla $\lambda = 594$ nm. Rysunek 3 przedstawia procentową redukcję absorpcji $[(A_t/A_0) \times 100\%]$ dla wybranych długości fali wszystkich przebadanych barwników uzyskaną w trakcie stosowania różnych wersji procesu pogłębionego utleniania.



Rys. 3. Krzywe kinetyczne zmian absorpcji roztworów barwników dla różnych wersji fotochemicznych procesów pogłębionego utleniania. Stężenie barwnika 100 mg/dm^3

Fotoutlenianie za pomocą powietrza (UV/air) i tlenu (UV/O₂)

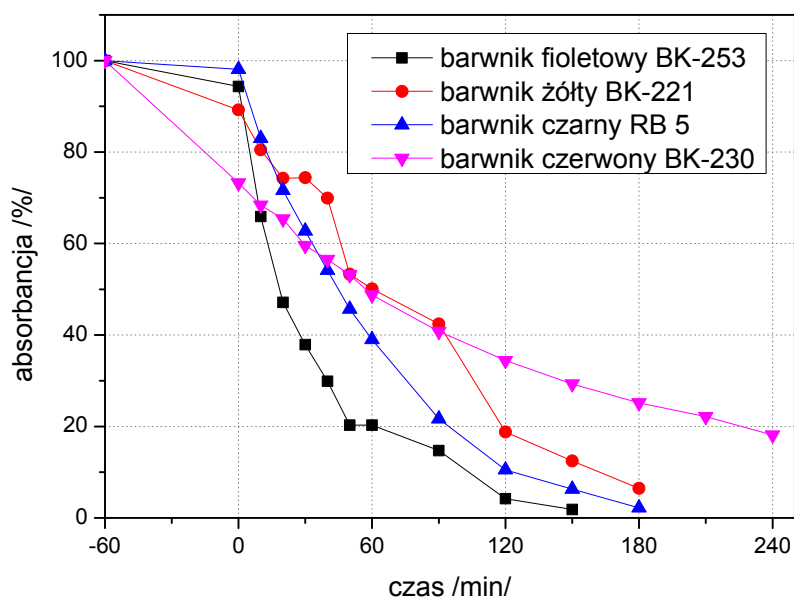
Jak wynika z danych kinetycznych przedstawionych na rysunku 3, roztwory przebadanych barwników azowych ulegały odbarwieniu w różnym stopniu podczas procesu fotoutleniania. Przy przepływie przez reaktor powietrza ($20 \text{ dm}^3/\text{h}$) uzyskano w ciągu 5 godzin redukcję absorpcji: dla barwnika żółtego o 60%, dla czerwonego o 47%, fioletowego o 74% i czarnego o 92%. Zastąpienie powietrza tlenem zwiększyło szybkość fotoutleniania: najsilniej barwnika żółtego – 96% redukcji barwy i fioletu około 90%, średnio dla barwnika czerwonego 65% i praktycznie bez zmian dla barwnika czarnego 93%.

Procesy łączone z udziałem promieniowania UV, ozonu O_3 i nadtlenu wodoru H_2O_2 (UV/ O_3 , $O_2/H_2O_2/UV$, $O_3/H_2O_2/UV$)

Zastosowanie łączone promieniowania ultrafioletowego i chemicznego czynnika utleniającego ozonu, tlenu i nadtlenu wodoru pozwoliło wyraźnie zwiększyć szybkość procesu. Praktycznie we wszystkich przypadkach całkowite odbarwienie następowało w czasie do półtorej godziny. Odstępstwem od tego był proces UV/ O_2/H_2O_2 w odniesieniu do barwnika czarnego i czerwonego dla którego w czasie 2,5 godziny redukcja absorbancji wynosiła około 84%. Dla barwnika fioletowego dekoloryzacja była wysoka około 95%. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując promieniowanie UV, ozon i nadtlenek wodoru (rys. 3).

Fotokatalityczne utlenianie z udziałem ditlenku tytanu (TiO_2/UV)

W procesie fotokatalitycznego utleniania z udziałem TiO_2 odbarwienie roztworu (rys. 4) zachodzi w wyniku dwóch równoległych procesów: fotoutleniania na powierzchni katalizatora i fotolizy barwnika w roztworze. Fotokatalityczny rozkład barwnika zależy w dużym stopniu od jego adsorpcji na powierzchni półprzewodnika. Po godzinym procesie nasycania tlenem zawiesiny TiO_2 w roztworze barwnika bez udziału światła UV zaobserwowaliśmy różny stopień adsorpcji barwników: praktyczny jej brak w przypadku barwników czarnego i fioletowego, około 10% adsorpcję barwnika żółtego i około 25% adsorpcję barwnika czerwonego. Po trzech godzinach fotokatalitycznego utleniania roztwór barwnika fioletowego i czarnego zostały całkowicie odbarwione, żółtego pozostało około 6%. Barwnik czerwony nawet po czterech godzinach reakcji wykazywał nadal około 18% wartości początkowej absorbancji.

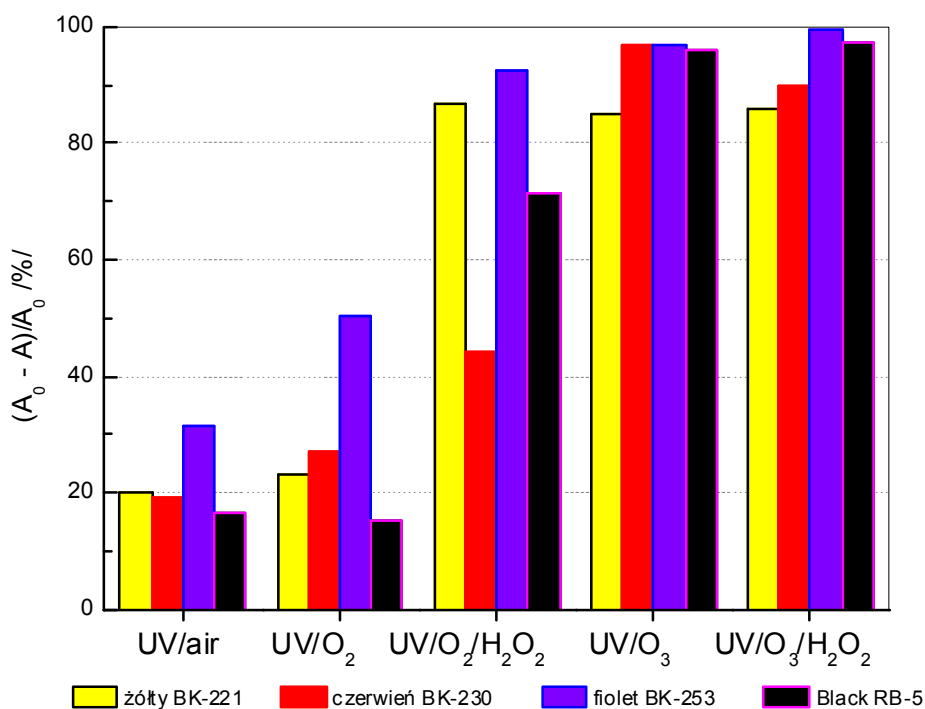


Rys. 4. Zmiana absorbancji roztworów badanych barwników w zależności od czasu fotokatalitycznego utleniania. Stężenie barwnika 100 mg/dm^3 . Ilość TiO_2 1 g/dm^3

7. Dyskusja wyników

Wszystkie zbadane roztwory barwników ulegały dekoloryzacji w wyniku stosowanych wersji fotochemicznych procesów pogłębianego utleniania.

Porównanie wyników badań odbarwienia, uzyskanych po 1 godzinie, w zależności od rodzaju barwnika i stosowanej wersji AOP przedstawiono na rysunku 5. Stopień dekoloryzacji roztworu określony został następującą zależnością: $\frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100\%$



Rys. 5. Stopień dekoloryzacji roztworów przebadanych barwników: czarnego RB 5, czerwonego BK – 230, żółtego BK – 221 i fioletowego BK – 253. Stężenie 200 mg/dm³, czas reakcji 1 godzina

Fotoutlenianie z zastosowaniem powietrza (UV/air) lub tlenu (UV/O₂) okazało się najmniej wydajne, natomiast najkorzystniejszy przebieg procesu był gdy zastosowano łącznie promieniowanie UV, ozon i nadtlenek wodoru (UV/O₃/H₂O₂). Z przebadanych czterech barwników azowych: najbardziej opornym na rozkład okazał się barwnik czarny w wersji UV/air UV/O₂, czerwony przy UV/O₂/H₂O₂ i żółty przy stosowaniu UV/O₃ i UV/O₃/H₂O₂. Najpodatniejszym na rozkład we

wszystkich wersjach okazał się barwnik fioletowy. Należy zauważyć, że przedstawione wyniki dotyczą zestawienia dla jednej godziny reakcji. Wtedy występują wyraźne różnice pomiędzy stopniem odbarwienia uzyskiwanym w wyniku różnych wersji AOP. Jeżeli przedłużymy czasy reakcji do 6 godzin to praktycznie wszystkie badane roztwory ulegają całkowitej dekoloryzacji. Wyjątkiem są procesy fotoutleniania powietrzem (bez barwnika czarnego) i fotoutleniania tlenem (bez barwnika żółtego i czarnego). Szczegółowe krzywe kinetyczne zostały przedstawione na rysunku 3.

W przypadku badań nad fotokatalitycznym utlenianiem stwierdziliśmy, że trzy barwniki, które praktycznie nie adsorbowały się na TiO_2 , podlegały szybkiej i całkowitej degradacji: barwnik fioletowy w czasie 2 godzin natomiast żółty i czarny w czasie 3 godzin. Barwnik czerwony, który ulegał silnej adsorpcji na ditlenku tytanu (25%) odbarwiał się najwolniej i nawet po 4 godzinach reakcji jego roztwór nie uległ całkowitej dekoloryzacji (redukcja absorbancji wynosiła 82%). Trzeba jednak nadmienić, że w wykonanych doświadczeniach fotokatalitycznego utleniania barwników zastosowano stosunkowo małe dawki TiO_2 i lampę UV niskiej mocy. Optymalizacja obu tych parametrów spowodowałaby niewątpliwie zwiększenie szybkości i stopnia dekoloryzacji badanych roztworów.

Analizując widma roztworów badanych barwników zarejestrowane dla poszczególnych czasów reakcji, przy stosowaniu różnych wersji AOP, stwierdziliśmy, że zmiany intensywności pasm absorpcji poszczególnych barwników mają podobny charakter. W całym zakresie widma następował spadek absorbancji, a najsilniejszy efekt miał miejsce w zakresie widzialnym. Ogólnie wiadomo, że odbarwianie roztworów barwników azowych jest związane z zanikiem pasma widzialnego, który spowodowany jest rozkładem grupy azowej.

W przypadku fotoutleniania za pomocą powietrza i tlenu zarejestrowaliśmy nieznaczny wzrost absorbancji w zakresie 390 – 460 nm i występowanie punktów izobestycznych w początkowym etapie odbarwiania barwnika fioletowego. Jednakże już po czasie reakcji 1,5 – 2 godziny widmo w tym zakresie zaczęło maleć. Podobny wzrost absorbancji przedziale 340 – 360 nm zaobserwowaliśmy w przypadku fotodegradacji barwnika czarnego, i odpowiednio w przedziałach 280 – 290 nm i 310 – 320 nm dla barwnika czerwonego i żółtego. Wyniki te wskazują na to, że w początkowej fazie reakcji utleniania tworzą się produkty przejściowe posiadające widma z pasmami absorpcji w podanych zakresach. W dalszych etapach, te produkty przejściowe bardzo szybko ulegają rozkładowi, co przejawia się równomiernym spadkiem absorpcji w całym analizowanym zakresie. Podobne efekty zaobserwowaliśmy analizując widma roztworów poddanych procesowi fotokatalitycznego utleniania na TiO_2 . Wydajniejsze wersje AOP a mianowicie $\text{UV/O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{UV/O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ powodując szybszy przebieg reakcji fotoutleniania nie pozwalają zaobserwować tych subtelných zmian.

Uzyskane wyniki potwierdzają podatność barwników azowych na rozkład metodami AOP w roztworze wodnym. Dekoloryzacja roztworów przebiega szybko i wydajnie i zależna jest zarówno do rodzaju barwnika jak i wersji AOP. Podobne zmiany widm badanych roztworów barwników w procesach fotochemicznego utleniania potwierdzają tezę, że głównym i praktycznie jedynym czynnikiem reaktywnym jest tu rodnik hydroksylowy. Mimo, że jego działanie jest nieselektywne w badanych przez nas reakcjach atakował on głównie ugrupowania azowe prowadząc do odbarwiania roztworów. Wydajność procesu dekoloryzacji i jego szybkość zależą od wartości stałej szybkości rodnika hydroksylowego z cząsteczką barwnika oraz od wydajności procesu jego powstawania w danej wersji AOP. Mimo tych prostych zależności nie da się teoretycznie przewidzieć, która z wersji AOP będzie najbardziej efektywna w odniesieniu do rozkładu interesującego nas barwnika.

Należy jeszcze zwrócić uwagę na dalsze kierunki badań przed wprowadzeniem procesów AOP do technologii oczyszczania barwnych ścieków a zwłaszcza przy zamykaniu obiegów wodnych w zakładach włókienniczych. Dokładne poznanie mechanizmów przebiegu reakcji utleniania barwników powinno odpowiedzieć na pytania: jakie powstają przejściowe i końcowe produkty rozkładu na wszystkich etapach procesu i jakie jest ich oddziaływanie na środowisko? Czy nie zakłócają one procesów biologicznego oczyszczania działając toksycznie na biocenozę wody oraz mikroorganizmy złożeń zraszanych i osadu czynnego w zakładach włókienniczych, gdzie chcemy powtórnie wykorzystać odbarwioną wodę w procesie produkcyjnym, a zwłaszcza w procesie barwienia i wykańczania tkanin. Czy pozostające w wodzie związki nie zakłócają procesu barwienia a przede wszystkim czy ich obecność w gotowym produkcie nie oddziałuje szkodliwie na organizm człowieka.

LITERATURA

1. Zaawansowane techniki utleniania w ochronie środowiska. Praca pod redakcją R. Zarzyckiego, Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2002.
2. Zaawansowane utlenianie w wodzie pod- I nadkrytycznej. Praca pod redakcją R. Zarzyckiego, Polska Akademia Nauk, Oddział w Łodzi, Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2002.
3. Perkowski J., Zarzycki R.: Zastosowanie ozonu, Polska Akademia Nauk Oddział w Łodzi. Komisja Ochrony Środowiska, Łódź 2005
4. Oppenländer T.: Photochemical purification of water and air. 2003 WILEY-VCH Verlag, GmbH & KgaA, Weinheim, FRG.
5. Person S.: Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment IWA Publishing, London SW1H0QS, UK 2004.
6. Beltran F.J.: Ozone reaction kinetics for water and wastewatersystems. Lewis Publishers 2004

7. Ledakowicz S., Żyła R., Perkowski J.: Ozonation versus advanced oxidation of acid red 27. Proceedings of the 15th Ozone World Congress London, United Kingdom 11-15 september 2001, vol II pp. 214 – 224.
8. Perkowski J., Ledakowicz S.: Decomposition of anthraquinone dye in aqueous solution by ozone, hydrogen peroxide or UV radiation. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 3 (38), 72 – 77, 2002.
9. Perkowski J., Ledakowicz S.: Decomposition of anthraquinone dye in aqueous solution during advanced oxidation processes. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 4 (39), 68 – 72, 2002.
10. Perkowski J., Kos L., Ledakowicz S., Żyła R.: Decomposition of anthraquinone dye acid blue 62 by the decoloration of textile wastewater by advanced oxidation process. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 2 (41), 88 – 94, 2003.
11. Perkowski J., Gębicki J.L., Łubis R., Mayer J.: Pulse radiolysis of anthraquinone dye aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, 33, 2103 – 108, 1989
12. Wojnarovits L., Palfi T., Takacs E., Emmi S.S.: Reactivity differences of hydroxyl radicals and hydrated electrons in destructing azo dyes. *Rad. Phys. Chem* 74, 239 – 246, 2005
13. Kuśmierk E., Chrześcijańska E., Szadkowska-Nicze M., Kałużna-Czaplińska J.: Electrochemical discoloration and degradation of reactive dichlorotriazine dyes: reaction pathways. *J.Appl. Electrochem.* 41, 51 – 62, 2011.
14. Ledakowicz S., Maciejewska R., Gębicka L., Perkowski J.: Kinetics of decolorization by Fenton's reagent. *Ozone Sci. & Eng.*, 22, 195 – 205, 2000.
15. Ledakowicz S., Maciejewska R., Perkowski J., Biń A.: Ozonation of the reactive blue 81 in the bubble column. *Oxidation technologies for water and wastewater treatment 2nd International Conference CUTEC – Institut GmbH, Clausthal- Zellerfeld, FRG* pp. 94 – 95, 2000.
16. Perkowski J., Rouba J., Kos L.: Wpływ promieniowania jonizującego na rozkład zanieczyszczeń w ściekach barwiarskich. *Gospodarka Wodna* 48, 92 – 94, 1988.
17. Perkowski J., Kos L., Dziąg D.: Zastosowanie ozonu i promieniowania jonizującego γ do oczyszczania ścieków włókienniczych. *Przegląd Włókienniczy*, 41, 311 – 315, 1987.
18. Perkowski J., Kos L.: Oczyszczanie ścieków włókienniczych osadem czynnym po zastosowaniu wstępnego napromieniowania i ozonowania. *Przegląd Włókienniczy*, 44, 293 – 294, 1990.
19. Perkowski J., Kos L.: Oczyszczanie ścieków włókienniczych na złożu zraszonym po zastosowaniu wstępnego napromieniowania i ozonowania. *Przegląd Włókienniczy*, 42, 73 – 75, 1988.
20. Perkowski J., Ledakowicz S., Nowicki L.: Kinetics of γ - rays induced decoloration of textile dye aqueous solutions. *Nukleonika*, 32, 175 – 191, 1987.
21. Perkowski J., Kos L., Żyła R., Ledakowicz S.: A kinetic model of decoloration of water solution of anthraquinone dye initiated by generality hydroksyl radicals. *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 6 (54), 59 – 64, 2005.

APPLICATION OF ULTRAVIOLET
IRRADIATION TO THE DECOMPOSITION
OF DYES IN AQUEOUS SOLUTIONS

J. PERKOWSKI, M. SZADKOWSKA – NICZE,
K. BLUS, P. WROŃSKI

ABSTRACT *Decoloration of azo dyes by selected advanced oxidation processes under UV irradiation was investigated. Photooxidation in the presence of oxygen, ozone, hydrogen peroxide, as well as hydrogen peroxide and ozone and photocatalytic oxidation with titanium dioxide TiO₂ Degussa P25 was applied. Experiments were performed at room temperature, and the solutions of the following reactive dyes: yellow BK-221, red BK-230, purple BK-253 and black RB5 were investigated. The solutions of the commercial products with concentrations of 100 and 200 mg/dm³ were used. The low-pressure mercury lamp with power of 15 W and the medium-pressure Hg lamp with power of 8W were applied as the light sources. The decoloration process was analyzed spectrophotometrically in the UV-VIS range by a Perkin Elmer Lambda 750 spectrophotometer.*

Keywords: *photochemical processes, photocatalysis, decoloration, azo dyes*



Dr inż. Jan PERKOWSKI w roku 1969 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest adiunktem w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej tej uczelni. Specjalność – wykorzystanie techniki radiacyjnej w ochronie środowiska oraz zastosowanie ozonowania i pogłębionego utleniania w technologii oczyszczania ścieków.

Dr hab. inż. Magdalena SZADKOWSKA-NICZE w 1974 r. ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej. Jest profesorem w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej tej uczelni. Prowadzi badania reakcji nietrwałych produktów w napromienionych (UV, promieniowanie jonizujące) układach wodno-organicznych.



Dr inż. Kazimierz BLUS w 1973 roku ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej. Jest adiunktem w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników w Politechnice Łódzkiej. Specjalność – synteza i badanie właściwości barwników.

Mgr inż. Paweł WROŃSKI w 2010 roku ukończył studia inżynierskie na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej i w tym samym roku uzyskał tytuł magistra na Wydziale Biologii i Ochrony Środowiska Uniwersytetu Łódzkiego. Jest słuchaczem studium doktoranckiego na Wydziale Chemicznym PŁ. Prowadzi badania nad aktywnością fotokatalizatorów w reakcjach rozkładu zanieczyszczeń w środowisku wodnym.



